

的降解、转化和吸收有着重要的作用,尤其是这种技术适合于基层药局和医疗单位开展临床药学的研究,作为一种分析测试手段,在未来的临床药学研究中将发挥重要作用。

我们相信发光分析技术将在发展和应用中不断完善,在药物分析中得到更广泛应用。

磁效应下荧光体的发光行为^①

黄贤智 张 勇

(厦门大学化学系,现代分析化学研究所,厦门,361005)

本文介绍磁效应(下文简称 MFE)下分子的发光行为,内容包括:1. 借助 MFE 和偏振技术抑制溶剂散射光,以及由此而衍生的一些新的分析方法;2. 恒磁场下分子的发光行为,这涉及三线态 T_1 的能层分离,荧光效率 Φ_F 和磷光效率 Φ_P 的变动,荧光光谱的位移,对二、三元包络物的荧光、磷光强度的影响,以及加速其反应过程;3. 交变磁场下分子的发光行为。侧重叙述前两部分,资料来自有关文献和我们的研究工作。

1 借助 MFE 和偏振技术抑制溶剂的散射光

多组分荧光体的同时分析,多采用 $\Delta\lambda=0\sim 3\text{ nm}$ 的同步荧光法,此时溶剂的散射光混入荧光信号,方法的检测限受散射光限制。散射光包括散射光总量和波动两部分。由于散射光为 100% 偏振光,可用偏振技术有效抑制之。我们发现 MFE 能抑制 98% 的散射光波动,同时采用偏振和 MFE 技术于同步荧光法时效果最佳,散射光总量降为 $1/150$ 、波动量降为 $2/100$ 。例如采用 $\Delta\lambda=0\text{ nm}$ 同步荧光法时,葱的检测限为 0.07 ng/ml ,芘为 0.02 ng/ml 。由此可衍生出:① MFE-同步荧光法;② 偏振-同步荧光法;③ MFE-偏振-同步荧光法;④ 相关的导数荧光法。

2 恒磁场下分子的发光行为

激发态分子的能层分离。 T_1 态分子有两个自旋平行的电子 ($\uparrow\uparrow$),它形成了分子的内磁场,在外磁场的作用下, T_1 态的支能层 (T_x 、 T_y 、 T_z) 会进一步分离。激发态能层分离亦表现在荧光分子的 I_{\parallel} 和 I_{\perp} 的荧光衰变上,而且其变化与外磁场强度有关。

MFE 下荧光与磷光强度的变化。MFE 可能引起 $S_1\rightarrow T_1$ 变动,从而引起相应的荧光和磷光强度变化。例如 MFE 可促使 β -CD- α -Br 蔡体系的荧光强度相对下降,磷光强度相对增强。

MFE 下荧光光谱的变化。一般情况下 MFE 并不引起其光谱明显变化,但有些情况值得注意,例如 MFE 不仅能引起 β -CD- α -Br 蔡的荧光谱带变宽,而且会引起荧光峰红移 (340 nm 移至 380 nm)。

MFE 加速体系的化学反应进程。例如 β -CD- α -Br 蔡-醇(脂肪醇,乙醇,丙醇,异丙醇、丁醇等)三元包络物有很强的室温磷光,它有潜在的 RTP 分析前景,可是其反应速度慢,实验表明, MFE 可加速其反应,并使其 RTP 大大增强。

3 调制磁场下荧光体的荧光

① 国家自然科学基金资助项目

荧光体在光激发下, 可能产生自由基对或激基缔合物, MFE 可能对它们产生影响. 例如 Ph-n-DMA ($n=10$) 有两种激基缔合物, 即缔合物 I 和 II, 缔合物 I 对外磁敏感, 其有关信息可用调制磁场下实验获得.

催化反应在荧光光度法中的应用

赵卫国

杨代菱

(武汉石油化工厂电视大学) (武汉大学化学系)

催化荧光分析自八十年代以来, 以其灵敏度高、选择性好, 越来越受到各国分析工作者的重视. 本文引用参考文献 79 篇, 并以元素分析为线索重点介绍了催化荧光分析法在无机物分析中的应用, 对有机物和生化分析方面的应用略作简述.

1 催化荧光分析法在无机物分析中的应用

目前国内外利用催化荧光分析测定的对象多是无机物. 据文献统计, 用催化荧光分析法可测的无机物及其元素超过了 20 余种, 而且试剂的种类也相当广泛. 用该法测定的无机物的检测限大多都低于 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 级, 有的甚至低于 ng/ml 级. 催化荧光分析法中应用最广泛的氧化剂是过氧化氢, 它是测定 Mn (检测下限 $0.05 \text{ ng}/\text{ml}$)、Ag (检测下限 $0.05 \text{ ng}/\text{ml}$)、Cu (检测下限 $0.1 \text{ ng}/\text{ml}$)、Fe (检测下限 $40 \text{ ng}/\text{ml}$)、Zn (检测下限 ng/ml 级)、Co (检测下限 $7.4 \times 10^{-4} \text{ ng}/\text{ml}$) 等元素常用的氧化剂. 催化荧光分析法中的催化剂常是被测物.

2 催化荧光分析法在有机物及生化分析中的应用

早在六十年代末期, Guilbault.G.G 等对过氧化物酶催化 H_2O_2 氧化高香草酸的反应进行过研究, 并用于测定氧化还原酶、辅酶、 H_2O_2 及无机元素. 慈云祥等用酪氨酸及过氧化物酶模拟酶 (MnTPPS4) 取代昂贵的天然高香草酸研究酶的反应, 取得了比较满意的结果. 但目前笔者还未见过更多的文献报导.

3 结 语

催化荧光分析法具有灵敏度高, 选择性好的特点. 但该法的可测元素不多, 特别是对有机物的测定, 且受温度的影响较大. 催化荧光法是提高荧光分析灵敏度的重要方向之一. 同时研究荧光指示反应的催化选择性是至关重要的. 由于催化作用的机理大多不甚明了, 因此理论指导还十分不足, 基本上都是从实验中摸索、筛选. 在催化荧光反应体系方面, 主要是研究出灵敏度高, 选择性强的体系及制备新的荧光物质. 此外各种新的掩蔽剂的应用也是有待研究的领域.

催化荧光分析法应用表 1 略; 参考文献略.